

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-036604

(43)Date of publication of application : 10.02.1998

(51)Int.Cl.

C08L 25/04  
C08K 5/09  
C08K 5/523  
C08L 51/04  
C08L 55/02

(21)Application number : 08-193388

(71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 23.07.1996

(72)Inventor : NISHIHARA HAJIME

(54) RESIN COMPOSITION HAVING DRIPPING TYPE FLAME RETARDANCY AND EXCELLENT MOLD RELEASE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a styrene resin composition having markedly improved dripping-type flame retardancy and excellent mold release.

SOLUTION: This composition comprises 100 pts.wt. styrene resin, 1-100 pts.wt. flame retardant and 0.01-5 pts.wt. mold release. The total content of an aromatic vinyl monomer, its dimer and its trimer remaining in the composition should be 1wt.% or below. This composition may further contain 1-100 pts.wt. polyphenylene ether.

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-36604

(43) 公開日 平成10年(1998) 2月10日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 25/04	LED		C 0 8 L 25/04	LED
C 0 8 K 5/09	KFX		C 0 8 K 5/09	KFX
5/523	KGB		5/523	KGB
C 0 8 L 51/04	LKY		C 0 8 L 51/04	LKY L17-21
55/02	LMF		55/02	LMF L18
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 17 頁)				

(21) 出願番号 特願平8-193388

(22) 出願日 平成 8 年(1996) 7 月23日

(71) 出願人 000000033

旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜 1 丁目 2 番 6 号

(72) 発明者 西原 一

神奈川県川崎市川崎区夜光 1 丁目 3 番 1 号

旭化成工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 小松 秀岳 (外 3 名)

(54) 【発明の名称】 離型性の優れた滴下型難燃樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 離型性の優れた滴下型難燃スチレン系樹脂組成物の提供。

【解決手段】 (A) スチレン系樹脂 100 重量部、  
(B) 難燃剤 1～100 重量部、(C) 離型剤 0.01  
～5 重量部からなる樹脂組成物であって、かつ上記樹脂  
組成物中に残留する芳香族ビニル単量体並びに芳香族ビ  
ニル単量体の 2 量体及び 3 量体の合計の含有量が 1 重量  
%以下であることを特徴とする離型性の優れた滴下型難  
燃樹脂組成物及び上記樹脂に更に (D) ポリフェニレン  
エーテル 1～100 重量部を配合した離型性の優れた滴  
下型難燃樹脂組成物。

## 【特許請求の範囲】

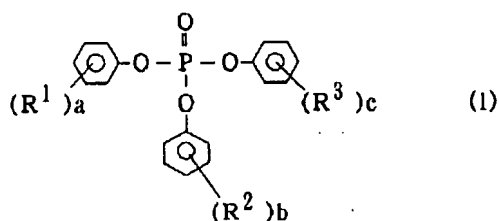
【請求項1】 (A) スチレン系樹脂100重量部、(B) 難燃剤1～100重量部、(C) 離型剤0.01～5重量部からなる樹脂組成物であって、かつ上記樹脂組成物中に残留する芳香族ビニル単量体並びに芳香族ビニル単量体の2量体及び3量体の合計の含有量が1重量%以下であることを特徴とする離型性の優れた滴下型難燃樹脂組成物。

【請求項2】 更に(D) ポリフェニレンエーテル1～100重量部を配合した請求項1記載の離型性の優れた滴下型難燃樹脂組成物。

【請求項3】 (C) が飽和高級脂肪酸族のカルボン酸またはそれらの金属塩から選ばれる1種または2種以上の化合物である請求項1または2記載の離型性の優れた滴下型難燃樹脂組成物。

【請求項4】 (A) 樹脂部分の還元粘度 $\eta_{sp}/C$ が0.4～0.6であるゴム変性スチレン系樹脂100重量部、(B) 下記式(1)で示される難燃剤1～100重量部、(C) 飽和高級脂肪酸族のカルボン酸及びそれらの金属塩から選ばれる1種または2種以上の化合物0.01～5重量部及び(D) 還元粘度 $\eta_{sp}/C$ が0.3～0.6であるポリフェニレンエーテル1～100重量部からなる請求項2記載の離型性の優れた滴下型難燃樹脂組成物。

## 【化1】



(式中、a、b、cは1から3、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ は水素または炭素数が1から30のアルキル基であり、化合物全体として、置換基 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ の炭素数の合計が平均12から30である。ここで、異なった置換基を有する、複数の芳香族リン酸エステルからなる場合には、上記難燃剤の置換基 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ の炭素数の合計は、数平均で表し、上記難燃剤中の各芳香族リン酸エステル成分の重量分率と、各成分の置換基の炭素数の合計との積の和である。)

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は難燃樹脂組成物に関する。更に詳しくは、離型性の優れた滴下型難燃スチレン系樹脂組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 スチレン系樹脂は、成形性に優れることに加え、耐衝撃性に優れていることから、自動車部品、家電部品、OA機器部品を始めとする多岐の分野で使用されているが、スチレン系樹脂の易燃性のためにその用

途が制限されている。

【0003】 スチレン系樹脂の難燃化の方法としては、ハロゲン系、リン系、無機系の難燃剤をスチレン系樹脂に添加することが知られており、それによりある程度難燃化が達成されている。しかしながら、難燃剤を添加した樹脂組成物の多くは、成形体表面に難燃剤がブリードしたり、少量の揮発成分が金型表面に粘着性の成分を発生させたりして、金型からの離型性が著しく低下するとともに、成形体の外観を損なう場合が生じ問題となっていた。その対策として、離型剤を金型表面に塗布する方法が採られてきたが、数ショット位までしか効果が得られず、金型の抜き勾配を設けて対処した場合も成形品が電気部品や精密機械、大型成形体となった場合、抜き勾配が大きくとれないことや、成形体の複雑な形状によって突出ピンの大きさや位置が制約されるという問題が表面化し、この塗布型離型剤に代わって添加型離型剤が要望されていた。このような状況の下に添加型離型剤の開発がなされ、離型性の問題はある程度解決されたものの、離型剤の添加により難燃性が低下するという新たな問題が発生した。

【0004】 添加型離型剤の従来技術として、特開平8-48844号公報にはポリカーボネート、スチレン系樹脂、特定のリン系難燃剤、ポリテトラフルオロエチレン、及び飽和脂肪酸エステル系ワックス、ポリエチレンワックスからなる離型性に優れた難燃性樹脂組成物が開示されている。しかし、上記組成物は離型性は優れているものの、難燃性が劣る。上記公報には残留する芳香族ビニル単量体並びに芳香族ビニル単量体の2量体及び3量体を特定量以下に制御することにより特に滴下型難燃性が向上することが開示されていないし、暗示さえされていない。

【0005】 また、特公平7-119347号公報には、スチレン2量体とスチレン3量体を総量で0.5%以下、残留揮発分を総量500ppm以下含有するゴム変性スチレン系樹脂及び特定の飽和高級脂肪酸カルボン酸及びそれらの金属塩からなるスチレン系樹脂組成物が開示されている。上記樹脂組成物は、難燃剤のない組成物の離型性は優れているものの、難燃組成物における難燃性と離型性のバランス特性が劣る。

【0006】 そして、ポリフェニレンエーテルを用いるスチレン系樹脂組成物の難燃剤としてリン系難燃剤、特に有機リン化合物が使用されるが、一般的に有機リン化合物は揮発性が高く、成形時に揮発性有機リン化合物による金型汚染、いわゆるモールドディボジットが発生するために生産性を低下させたり、または金型汚染物が成形品に転写しストレスクラックを引き起こすという問題があり、工業的使用が狭められている。

【0007】 揮発性を改良する技術として、フェノール樹脂と特定のアルキル基置換リン酸エステル単量体からなる積層板用樹脂組成物(特開平1-95149、特開

平1-242633、特開平1-193328号公報)が開示されている。該公報の難燃剤の対象は熱硬化樹脂であり、本発明のスチレン系樹脂を対象とした難燃剤とは異なる。

【0008】また、スチレン系樹脂の難燃化技術として、ポリフェニレンエーテル、スチレン系樹脂、リン酸の金属塩、トリス(ノニルフェニル)フォスフェート等のフォスフェートからなる難燃樹脂組成物(特開昭63-305161号公報)、ポリフェニレンエーテル、高分子量ポリエチレンを必須成分とし、必要に応じてトリス(ノニルフェニル)フォスフェート等のフォスフェートからなるポリフェニレンエーテル樹脂組成物(EP550204)、芳香族ポリカーボネート、ABS樹脂、AS樹脂、トリス(ノニルフェニル)フォスフェート等のフォスフェート、芳香族スルホン酸塩、及び繊維状補強材からなる難燃性樹脂組成物(特開平6-299060号公報)が開示されている。上記3公報には、特定の樹脂組成物により優れた流動性、難燃性、耐揮発性等の樹脂特性が発現することは開示されていない。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような現状に鑑み、上記のような問題点のない、即ち離型性の優れた滴下型難燃樹脂組成物を提供することを目的とするものである。

【0010】

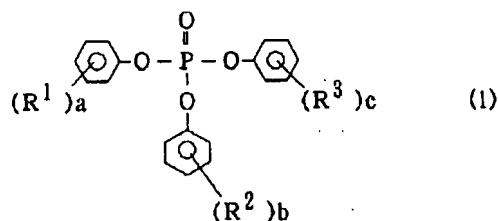
【課題を解決するための手段】本発明者らは、難燃スチレン系樹脂組成物の離型性改良を鋭意検討した結果、(A)スチレン系樹脂、(B)難燃剤、(C)離型剤からなる樹脂組成物において、芳香族ビニル単量体由来の揮発性成分を特定量以下に制限することにより、驚くべきことに離型性を保持しつつ、特に滴下型難燃性が飛躍的に向上することを見出し、本発明に到達した。

【0011】即ち、本発明は、(A)スチレン系樹脂100重量部、(B)難燃剤1~100重量部、(C)離型剤0.01~5重量部からなる樹脂組成物であって、かつ上記樹脂組成物中に残留する芳香族ビニル単量体並びに芳香族ビニル単量体の2量体及び3量体の合計の含有量が1重量%以下であることを特徴とする離型性の優れた滴下型難燃樹脂組成物、及び上記組成物に更に(D)ポリフェニレンエーテル1~100重量部を配合した上記記載の離型性の優れた滴下型難燃樹脂組成物、とりわけ、(C)が飽和高级脂肪族のカルボン酸またはそれらの金属塩から選ばれる1種または2種以上の化合物である離型性の優れた上記滴下型難燃樹脂組成物、そして、(A)樹脂部分の還元粘度 $\eta_{sp}/C$ が0.4~0.6であるゴム変性スチレン系樹脂100重量部、(B)下記式(1)で示される難燃剤1~100重量部、(C)飽和高级脂肪族のカルボン酸及びそれらの金属塩から選ばれる1種または2種以上の化合物0.01~5重量部及び(D)還元粘度 $\eta_{sp}/C$ が0.3~

0.6であるポリフェニレンエーテル1~100重量部からなる離型性の優れた滴下型難燃樹脂組成物を提供するものである。

【0012】

【化2】



【0013】(式中、a、b、cは1から3、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ は水素または炭素数が1から30のアルキル基であり、化合物全体として、置換基 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ の炭素数の合計が平均12から30である。ここで、異なった置換基を有する、複数の芳香族リン酸エステルからなる場合には、上記難燃剤の置換基 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ の炭素数の合計は、数平均で表し、上記難燃剤中の各芳香族リン酸エステル成分の重量分率と、各成分の置換基の炭素数の合計との積の和である。)

以下、本発明を詳しく説明する。

【0014】本発明は、(A)スチレン系樹脂、(B)難燃剤、(C)離型剤と必要に応じて、(D)ポリフェニレンエーテルからなる組成物において、特定量以下の芳香族ビニル単量体由来の揮発性成分からなる滴下型難燃樹脂組成物である。

【0015】上記(A)は成形用樹脂組成物の主成分をなし、成形品の強度保持の役割を担い、(B)はスチレン系樹脂に難燃性を付与するための成分であり、(C)は(A)に離型性を付与するための成分であり、(D)は(A)に衝撃強度、耐熱性及び難燃性を付与するための成分である。

【0016】ここで、樹脂組成物中に残留する芳香族ビニル単量体並びに芳香族ビニル単量体の2量体及び3量体の合計の含有量が1重量%以下であることが重要である。上記合計が1重量%を越えると、燃焼時に上記化合物が揮発し、燃料として作用するために特に滴下型難燃性が低下することを見出し、本発明を完成した。

【0017】本発明において、(A)スチレン系樹脂は、ゴム変性スチレン系樹脂及び/またはゴム非変性スチレン系樹脂であり、特にゴム変性スチレン系樹脂単独またはゴム変性スチレン系樹脂とゴム非変性スチレン系樹脂からなることが好ましく、(B)~(D)と相溶もしくは均一分散し得るものであれば特に制限はない。また、ゴム変性スチレン系樹脂は、ビニル芳香族系重合体よりなるマトリックス中にゴム状重合体が粒子状に分散してなる重合体をいい、ゴム状重合体の存在下に芳香族ビニル単量体及び必要に応じ、これと共重合可能なビニル単量体を加えて単量体混合物を公知の塊状重合、乳化重合、懸濁重合等の重合方法により得られる。

【0018】このような樹脂の例としては、耐衝撃性ポリスチレン、ABS樹脂（アクリロニトリル-ブタジエンスチレン共重合体）、AAS樹脂（アクリロニトリル-アクリルゴム-スチレン共重合体）、AES樹脂（アクリロニトリル-エチレン-プロピレン-スチレン共重合体）等が挙げられる。

【0019】ここで、前記ゴム状重合体は、ガラス転移温度（ $T_g$ ）が $-30^{\circ}\text{C}$ 以下であることが必要であり、 $-30^{\circ}\text{C}$ を越えると耐衝撃性が低下する。

【0020】このようなゴム状重合体の例としては、ポリブタジエン、ポリ（スチレン-ブタジエン）、ポリ（アクリロニトリル-ブタジエン）等のジエン系ゴム及び上記ジエンゴムを水素添加した飽和ゴム、イソプレンゴム、クロロプレンゴム、ポリアクリル酸ブチル等のアクリル系ゴム及びエチレン-プロピレン-ジエンモノマー三元共重合体（EPDM）等を挙げることができ、特にジエン系ゴムが好ましい。

【0021】上記のゴム状重合体の存在下に重合させるグラフト重合可能な単量体混合物中の必須成分の芳香族ビニル単量体は、例えば、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、パラメチルスチレン等であり、スチレンが最も好ましいが、スチレンを主体に上記他の芳香族ビニル単量体を共重合してもよい。

【0022】また、（A）の中のゴム変性スチレン系樹脂の成分として必要に応じて、芳香族ビニル単量体に共重合可能な単量体成分を一種以上導入することができる。耐油性を高める必要がある場合は、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等の不飽和ニトリル単量体を用いることができる。

【0023】そして、ブレンド時の熔融粘度を低下させる必要がある場合は、炭素数が1~8のアルキル基からなるアクリル酸エステルを用いることができる。また更に、樹脂組成物の耐熱性を更に高める必要がある場合は、 $\alpha$ -メチルスチレン、アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸、N-置換マレイミド等の単量体を共重合してもよい。単量体混合物中に占める上記ビニル芳香族単量体と共重合可能なビニル単量体の含量は0~40重量%である。

【0024】ゴム変性スチレン系樹脂におけるゴム状重合体は、好ましくは5~80重量%、特に好ましくは10~50重量%、グラフト重合可能な単量体混合物は、好ましくは95~20重量%、更に好ましくは90~50重量%の範囲にある。この範囲内では、目的とする樹脂組成物の耐衝撃性と剛性のバランスが向上する。更に、スチレン系重合体のゴム粒子径は、0.1~5.0 $\mu\text{m}$ が好ましく、特に0.2~3.0 $\mu\text{m}$ が好適である。上記範囲内では、特に耐衝撃性が向上する。

【0025】ゴム変性スチレン系樹脂の分子量の尺度である樹脂部分の還元粘度 $\eta_{sp}/c$ （0.5g/dl、 $30^{\circ}\text{C}$ 測定：マトリックス樹脂がポリスチレンの場合は

トルエン溶液、マトリックス樹脂が不飽和ニトリル-芳香族ビニル共重合体の場合はメチルエチルケトン）は、0.30~0.80dl/gの範囲にあることが好ましく、0.40~0.60dl/gの範囲にあることがより好ましい。ゴム変性スチレン系樹脂の還元粘度 $\eta_{sp}/c$ に関する上記要件を満たすための手段としては、重合開始剤量、重合温度、連鎖移動剤量の調整等を挙げることができる。

【0026】本発明において前記（B）として使用する難燃剤は、ハロゲン系、リン系または無機系難燃剤である。

【0027】上記（B）としてのハロゲン系難燃剤は、ハロゲン化ビスフェノール、芳香族ハロゲン化合物、ハロゲン化ポリカーボネート、ハロゲン化芳香族ビニル系重合体、ハロゲン化シアヌレート樹脂、ハロゲン化ポリフェニレンエーテル等が挙げられ、好ましくはデカブロモジフェニルオキシサイド、テトラブロムビスフェノールA、テトラブロムビスフェノールAのオリゴマー、ブロム化ビスフェノール系フェノキシ樹脂、ブロム化ビスフェノール系ポリカーボネート、ブロム化ポリスチレン、ブロム化架橋ポリスチレン、ブロム化ポリフェニレンオキシサイド、ポリジブロムフェニレンオキシサイド、デカブロムジフェニルオキシサイドビスフェノール縮合物、含ハロゲンリン酸エステル及びフッ素系樹脂等である。

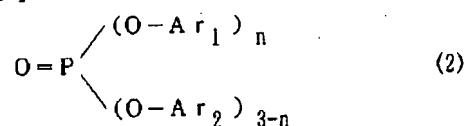
【0028】前記（B）の中のリン系難燃剤としては、有機リン化合物、赤リン、無機系リン酸塩等が挙げられる。

【0029】上記有機リン化合物の例としては、ホスフィン、ホスフィンオキシド、ビホスフィン、ホスホニウム塩、ホスフィン酸塩、リン酸エステル、亜リン酸エステル等である。より具体的には、トリフェニルフォスフェート、メチルネオペンチルフォスファイト、ヘンタエリスリトールジエチルジフォスファイト、メチルネオペンチルフォスフォネート、フェニルネオペンチルフォスフェート、ペンタエリスリトールジフェニルジフォスフェート、ジシクロペンチルハイポジフォスフェート、ジネオペンチルハイポフォスファイト、フェニルピロカテコールフォスファイト、エチルピロカテコールフォスフェート、ジピロカテコールハイポジフォスフェートである。

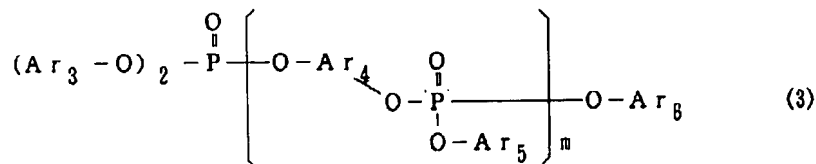
【0030】ここで、特に有機リン化合物として、下記式（2）で表わされる芳香族系リン酸エステル単量体、下記式（3）で表わされる芳香族系リン酸エステル縮合物が好ましい。

【0031】

【化3】



【0032】



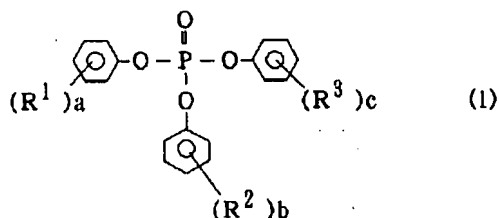
【化4】

【0033】(但し、 $\text{Ar}_1$ 、 $\text{Ar}_2$ 、 $\text{Ar}_3$ 、 $\text{Ar}_4$ 、 $\text{Ar}_5$ 、 $\text{Ar}_6$ はフェニル基、キシレニル基、エチルフェニル基、イソプロピルフェニル基、ブチルフェニル基、4, 4'-ジオキシジアリールアルカン基から選ばれる芳香族基である。また、 $n$ は0~3の整数を表わし、 $m$ は1以上の整数を表わす。)

上記芳香族系リン酸エステル単量体の中でも、特にヒドロキシル基含有芳香族系リン酸エステル単量体、例えば、上記式(2)に示したトリクレジルフォスフェートやトリフェニルフォスフェート等に1個または2個以上のフェノール性水酸基を含有したリン酸エステル単量体、または下記式(1)に示した芳香族リン酸エステル単量体が好ましい。

【0034】

【化5】



【0035】(式中、 $a$ 、 $b$ 、 $c$ は1から3、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ は水素または炭素数が1から30のアルキル基であり、化合物全体として、置換基 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ の炭素数の合計が平均12から30である。ここで、異なった置換基を有する、複数の芳香族リン酸エステルからなる場合には、上記難燃剤の置換基 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ の炭素数の合計は、数平均で表し、上記難燃剤中の各芳香族リン酸エステル成分の重量分率と、各成分の置換基の炭素数の合計との積の和である。)

本発明において、芳香族リン酸エステル単量体の中でも、置換基 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ の炭素数合計の数平均は、15~30が好ましく、さらには20~30が好ましく、25~30が最も好ましい。

【0036】具体的な置換基として、ノニル基、 $\alpha$ -ブチル基等のブチル基、 $\alpha$ -アミル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、オクタドデシル基等が挙げられ、一つまたは複数の置換基が一つの芳香環にオルト、メタ、パラの何れの位置にも置換することができるが、パラ置換体が好ましい。一つのリン酸エステル単量体に置換するアルキル基の炭素数の合計が12~

30の範囲にあることが最も好ましいが、長鎖アルキル基が一つだけ置換した芳香環を一つだけ有するリン酸エステル単量体よりも、アルキル基が一つだけ置換した芳香環が複数個有するリン酸エステル単量体の方が耐熱性及び耐水性が優れている。例えば、置換するアルキル基の炭素数の合計が18でも、オクタデシルフェニルジフェニルフォスフェートよりも、ビス(ノニルフェニル)フェニルフォスフェートの方が耐熱性が高く好ましい。本発明において、有機リン化合物の中でも、特に $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ の少なくとも1つはノニル基であるリン酸エステル単量体が好ましく、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ がノニル基である芳香族リン酸エステル単量体〔トリス(ノニルフェニル)フェニルフォスフェート〕が流動性と耐揮発性の観点から最も好ましい。上記リン酸エステル単量体は、難燃剤中に50重量%以上含有する場合に特に大きな難燃性効果が発現する。そして、上記リン酸エステル単量体は火種の滴下性に優れ、UL-94に準拠した難燃性基準において、V-2ランクの難燃剤として極めて優れている。この事実は従来知られていなかった。

【0037】また、耐揮発性の観点から、置換基の炭素数の合計が本発明の要件を満たす必要があるが、置換基の炭素数の合計が12未満のものの割合が1重量%以下である場合には、さらに優れた耐揮発性が発現する。

【0038】そして、難燃剤の熱安定性、特に耐熱変色性の観点から、残存酸性物質の指標としてJIS-K6751に規定する酸価が1mg KOH/g以下さらには0.5mg KOH/g、及び/またはアルキルフェノールが1重量%以下さらには0.5重量%以下であることが好ましく、更にアルミニウム、マグネシウム、ナトリウム、アンチモンが1000ppm以下であることがより好ましい。また、ヒンダードフェノール系酸化防止剤が難燃剤中に1~1000重量ppm含有すると熱安定性が飛躍的に向上する。

【0039】次いで、耐光性の観点からは、置換基 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ はアリール基でなく、アルキル基の場合でも、アルキル基は枝分かれが少ない方が好ましく、特に直鎖または枝分かれが1箇所のアルキル基が特に好ましい。

【0040】さらに、芳香族リン酸エステルの1つの芳香環に置換する置換基の数は、1つが好ましい。1つの芳香環に複数の置換基が置換した芳香族リン酸エステル単量体の粘度は高く、その粘度は置換基数と共に上昇する。芳香族リン酸エステル単量体の粘度が高くなると、取り扱い上の問題だけでなく、高粘度のために精製

が困難となり前述の不純物が残存することにより、耐光性、耐熱変色性が低下する。

【0041】本発明の中でも最も好ましい芳香族リン酸エステル単量体の組み合わせは、トリス（ノニルフェニル）フォスフェート（TNPP）を主体に、ビス（ノニルフェニル）フェニルフォスフェート（BNPP）を少量含有し、置換基 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ の炭素数合計の数平均が20～27であり、好ましくは25～27であり、さらに好ましくは26～27であり、26.5～27が最も好ましい。上記の炭素数合計の数平均を満足するためには、例えばBNPPが78～0重量%、好ましくは22～0重量%、さらに好ましくは11～0重量%、最も好ましくは5～0重量%であり、TNPPが22～100重量%、好ましくは78～100重量%、さらに好ましくは89～100重量%、最も好ましくは95～100重量%の範囲にある。このような組み合わせの難燃剤は特に難燃性、流動性、耐熱性、衝撃強さ、耐水光沢保持性、及び得られた成形体の表面硬度のバランス特性が優れている。TNPPは耐揮発性、耐熱性付与効果が高いだけでなく、構造的に対称であるために、耐水光沢保持性が極めて優れている。このようにTNPPは特異的な効果を発現し、従来の知見では予想できない。

【0042】本発明において使用する芳香族リン酸エステル単量体は、特開平1-95149号公報、特開平3-294284号公報等に開示された公知の方法により製造することができる。例えば、アルキルフェノールとオキシ塩化リンと触媒の無水塩化アルミニウムを加熱下に反応する方法、または亜リン酸トリエステルを酸素で酸化して、対応する芳香族リン酸エステルに転換する方法がある。

【0043】また前記芳香族リン酸エステル縮合体の中でも、特にビスフェノールAビス（ジフェニルフォスフェート）、ビスフェノールAビス（ジクレジルフォスフェート）等が好ましい。

【0044】前記（B）において、リン系難燃剤の一つの赤リンは、一般の赤リンの他に、その表面をあらかじめ、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化亜鉛、水酸化チタンよりえらばれる金属水酸化物の被膜で被覆処理されたもの、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化亜鉛、水酸化チタンより選ばれる金属水酸化物及び熱硬化性樹脂よりなる被膜で被覆処理されたもの、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化亜鉛、水酸化チタンより選ばれる金属水酸化物の被膜の上に熱硬化性樹脂の被膜で二重に被覆処理されたものなどである。

【0045】前記（B）において、リン系難燃剤の一つの無機系リン酸塩は、ポリリン酸アンモニウムが代表的である。

【0046】そして、前記（B）としての無機系難燃剤は、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、ドロマ

イト、ハイドロタルサイト、水酸化カルシウム、水酸化バリウム、塩基性炭酸マグネシウム、水酸化ジルコニウム、酸化スズの水和物等の無機金属化合物の水和物、ホウ酸亜鉛、メタホウ酸亜鉛、メタホウ酸バリウム、炭酸亜鉛、炭酸マグネシウム、ムーカルシウム、炭酸カルシウム、炭酸バリウム等が挙げられる。これらは、1種でも2種以上を併用してもよい。この中で特に、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、塩基性炭酸マグネシウム、ハイドロタルサイトからなる群から選ばれたものが難燃効果が良く、経済的にも有利である。

【0047】本発明における前記（B）の添加量は、ゴム変性スチレン系樹脂100重量部に対して、1～100重量部であり、好ましくは1～50重量部、更に好ましくは、3～20重量部、最も好ましくは、5～15重量部である。

【0048】本発明において前記（C）として使用する離型剤は、飽和高級脂肪族のカルボン酸またはそれらの金属塩、カルボン酸エステル系ワックス、オルガノシロキサン系ワックス、ポリオレフィンワックス、ポリカプロラクトンから選ばれる一種または二種以上の化合物である。

【0049】上記（C）の中でも、飽和高級脂肪族のカルボン酸またはそれらの金属塩から選ばれた1種または2種以上の化合物が好ましい。

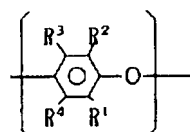
【0050】飽和高級脂肪酸のカルボン酸としては炭素数12～42の直鎖飽和モノカルボン酸が好ましい。例えば、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ペヘン酸、モンタン酸等が挙げられる。これらの金属塩の金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、アルミニウム、亜鉛等があり、特にステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸アルミニウムが特に好ましい。

【0051】（C）の量は、スチレン系樹脂100重量部に対して、好ましくは0.01～5重量部、更に好ましくは、0.1～5重量部、最も好ましくは、0.3～1重量部である。

【0052】本発明において、ポリフェニレンエーテル（D）は、下記式（4）で示される結合単位からなる単独重合体及び／又は共重合体である。

【0053】

【化6】



(4)

【0054】但し、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ は、それぞれ水素、炭化水素、または置換炭化水素基からなる群から選択されるものであり、互いに同一でも異なってもよい。

【0055】このポリフェニレンエーテルの具体的な例としては、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)、2,6-ジメチルフェノールと2,3,6-トリメチルフェノールとの共重合体等が好ましく、中でもポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)が好ましい。かかるポリフェニレンエーテルの製造方法は特に限定されるものではなく、例えば、米国特許第3,306,874号明細書記載の方法による第一銅塩とアミンのコンプレックスを触媒として用い、例えば2,6キシレノールを酸化重合することにより容易に製造でき、そのほかにも米国特許第3,306,875号明細書、米国特許第3,257,357号明細書、米国特許3,257,358号明細書、及び特公昭52-17880号公報、特開昭50-51197号公報に記載された方法で容易に製造できる。本発明にて用いる上記ポリフェニレンエーテルの還元粘度 $\eta_{sp}/c$ (0.5g/dl、クロロホルム溶液、30℃測定)は、0.20~0.70dl/gの範囲にあることが好ましく、0.30~0.60dl/gの範囲にあることがより好ましい。ポリフェニレンエーテルの還元粘度 $\eta_{sp}/c$ に関する上記要件を満たすための手段としては、前記ポリフェニレンエーテルの製造の際の触媒量の調整などを挙げることができる。

【0056】本発明における前記(D)の添加量は、スチレン系樹脂100重量部に対して、1~100重量部であり、好ましくは1~50重量部、更に好ましくは、3~20重量部、最も好ましくは、5~15重量部である。

【0057】本発明において、特にUL-94規定のV-2ランキングに相当する滴下型難燃スチレン系樹脂は、(A)樹脂部分の還元粘度 $\eta_{sp}/C$ が0.4~0.6であるゴム変性スチレン系樹脂100重量部、(B)上記式(1)で示される難燃剤1~100重量

部、(C)飽和高級脂肪族のカルボン酸及びそれらの金属塩から選ばれる1種または2種以上の化合物0.01~5重量部及び(D)還元粘度 $\eta_{sp}/C$ が0.3~0.6であるポリフェニレンエーテル1~100重量部を組み合わせることにより達成することができる。本発明の還元粘度の要件を満足することにより、火種の滴下性と衝撃強度のバランス特性が向上する。

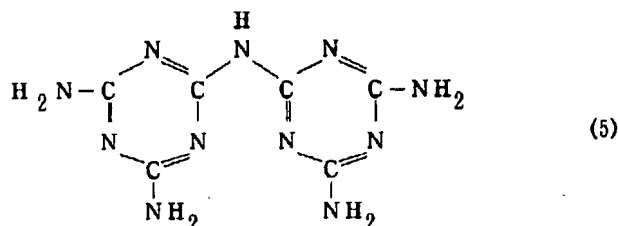
【0058】本発明において、必要に応じて、トリアジン骨格含有化合物、ノボラック樹脂、含金属化合物、シリコン樹脂、シリコンオイル、シリカ、アラミド繊維、フッ素系樹脂、ポリアクリロニトリル繊維から選ばれる一種以上の難燃剤(E)を配合することができる。

【0059】(E)の量は、スチレン系樹脂100重量部に対して、好ましくは0.001~40重量部、更に好ましくは、1~20重量部、最も好ましくは、5~10重量部である。

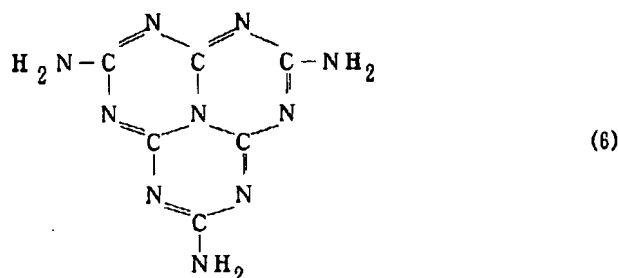
【0060】(E)としてのトリアジン骨格含有化合物は、リン系難燃剤の難燃剤として一層の難燃性を向上させるための成分である。その具体例としては、メラミン、下記式(5)で表わされるメラム、下記式(6)で表わされるメレム、メロン(600℃以上でメレム3分子から3分子の脱アンモニアによる生成物)、下記式(7)で表わされるメラミンシアヌレート、下記式(8)で表わされるリン酸メラミン、下記式(9)で表わされるサクシノグアナミン、アジボグアナミン、メチルグルタログアナミン、下記式(10)で表わされるメラミン樹脂、下記式(11)で表わされるBTレジン等を挙げることができるが、耐揮発性の観点から特にメラミンシアヌレートが好ましい。

【0061】

【化7】



【化8】



【化9】

【0062】

【0063】





【化10】



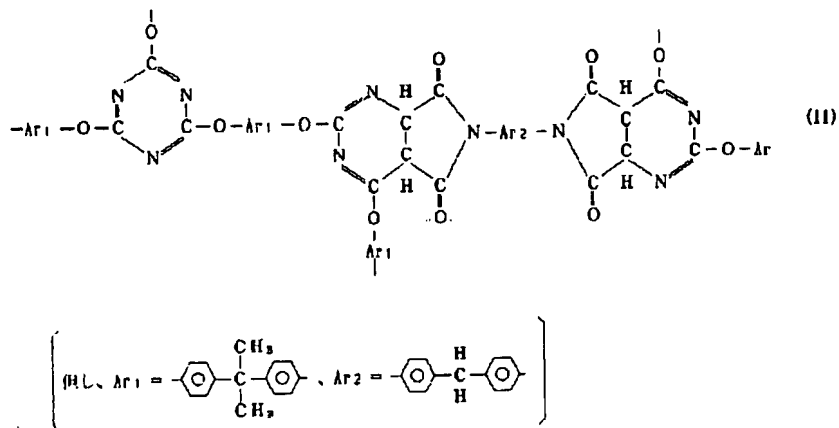
【化1 1】



【化12】



【化13】

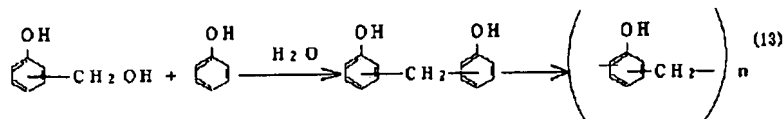
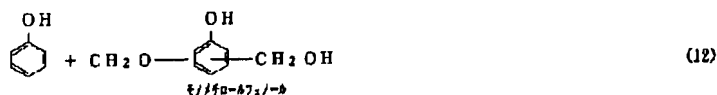


実験学5『重縮合と重付加』p. 437～455（共立出版（株））」に記載されている。

【0069】ノボラック樹脂製造の一例を下記式(12)、(13)に示す。

【0070】

【化14】



【0071】上記フェノール類は、フェノール、o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール、2,5-ジメチル-、3,5-ジメチル-、2,3,5-トリメチル-、3,4,5-トリメチル-、p-tert-ブチル-、p-n-オクチル-、p-ステアリル-、p-フェニル-、p-(2-フェニルエチル)-、o-イソプロピル-、p-イソプロピル-、m-イソプロピル-、p-メトキシ-、及びp-フェノキシフェノール、ピロカテコール、レゾルシノール、ハイドロキノン、サリチルアルデヒド、サルチル酸、p-ヒドロキシ安息香酸、メチル p-ヒドロキシベンゾエート、p-シアノー、及びo-シアノフェノール、p-ヒドロキシベンゼンスルホン酸、p-ヒドロキシベンゼンスルホンアミド、シクロヘキシルp-ヒドロキシベンゼンスルホネート、4-ヒドロキシフェニルフェニルホスフィン酸、メチル 4-ヒドロキシフェニルフェニルホスフィネート、4-ヒドロキシフェニルホスホン酸、エチル 4-ヒドロキシフェニルホスホネート、ジフェニル 4-ヒドロキシフェニルホスホネート等である。

【0072】上記アルデヒド類は、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、n-プロパナール、n-ブタナール、イソプロパナール、イソブチルアルデヒド、3-メチル-n-ブタナール、ベンズアルデヒド、p-トリルアルデヒド、2-フェニルアセトアルデヒド等である。

【0073】(E)としての含金属化合物は、金属酸化物及び/または金属粉である。上記金属酸化物は、酸化アルミニウム、酸化鉄、酸化チタン、酸化マンガン、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、酸化亜鉛、酸化モリブデン、酸化コバルト、酸化ビスマス、酸化クロム、酸化スズ、酸化アンチモン、酸化ニッケル、酸化銅、酸化タングステン等の単体または、それらの複合体(合金)であり、上記金属粉は、アルミニウム、鉄、チタン、マンガン、亜鉛、モリブデン、コバルト、ビスマス、クロム、ニッケル、銅、タングステン、スズ、アンチモン等の単体または、それらの複合体である。

【0074】(E)としてのシリコン樹脂は、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{RSiO}_{3/2}$ 、 $\text{R}_2\text{SiO}$ 、 $\text{R}_3\text{SiO}_{1/2}$ の構造単位を組み合わせてできる三次元網状構造を有するシリコン樹脂である。ここで、Rはメチル基、エチル基、プロピル基等のアルキル基、あるいは、フェニル基、ベンジル基等の芳香族基、または上記置換基にビニル基を含有した置換基を示す。ここで、特にビニル基を含有したシリコン樹脂が好ましい。

【0075】このようなシリコン樹脂は、上記の構造単位に対応するオルガノハロシランを共加水分解して重合することにより得られる。

【0076】(E)としてのシリコンオイルはポリジオルガノシロキサンであり、特に含ビニル基シリコンオイルが好ましく、下記式(14)に示される化学結合単位からなる。

【0077】

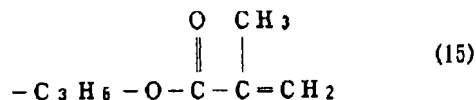
【化15】



【0078】上式中のRは、C1~8のアルキル基、C6~13のアリール基、下記式(15)、(16)で示される含ビニル基から選ばれる一種または二種以上の置換基であり、ここで、特に分子中ビニル基を含有する。

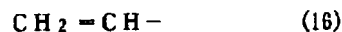
【0079】

【化16】



【0080】

【化17】



【0081】前記含ビニル基シリコンオイルの粘度は、600~1000000センチストークス(25℃)が好ましく、さらに好ましくは90000~150000センチストークス(25℃)である。

【0082】(E)としてのシリカは、無定形の二酸化ケイ素であり、特にシリカ表面に炭化水素系化合物系のシランカップリング剤で処理した炭化水素系化合物被覆シリカが好ましく、更にはビニル基を含有した炭化水素系化合物被覆シリカが好ましい。

【0083】上記シランカップリング剤は、p-ステチルトリメトキシシラン、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリス(βメトキシエトキシ)シラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン等のビニル基含有シラン、β-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリエトキシ

シラン等のエポキシシラン、及びN-β（アミノエチル）γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-β（アミノエチル）γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニルγ-アミノプロピルトリメトキシシラン等のアミノシランである。ここで、特に熱可塑性樹脂と構造が類似した単位を有するシランカップリング剤が好ましく、例えば、スチレン系樹脂に対しては、p-スチリルトリメトキシシランが好適である。

【0084】シリカ表面へのシランカップリング剤の処理は、湿式法と乾式法に大別される。湿式法は、シリカをシランカップリング剤溶液中で処理し、その後乾燥させる方法であり、乾式法は、ヘンシェルミキサーのような高速攪はん可能な機器の中にシリカを仕込み、攪はんしながらシランカップリング剤液をゆっくり滴下し、その後熱処理する方法である。

【0085】(E)としてのアラミド繊維は、平均直径が1~500μmで平均繊維長が0.1~10mmであることが好ましく、イソフタルアミド、またはポリパラフェニレンテレフタルアミドをアミド系極性溶媒または硫酸に溶解し、湿式または乾式法で溶液紡糸することにより製造することができる。

【0086】(E)としてのフッ素系樹脂は、難燃助剤であり、樹脂中にフッ素原子を含有する樹脂である。その具体例として、ポリモノフルオロエチレン、ポリジフルオロエチレン、ポリトリフルオロエチレン、ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン/ヘキサフルオロプロピレン共重合体等を挙げることができる。また、必要に応じて上記フッ素モノマーと共重合可能なモノマーとを併用してもよい。

【0087】(E)としてのポリアクリロニトリル繊維は、平均直径が1~500μmで平均繊維長が0.1~10mmであることが好ましく、ジメチルホルムアミド等の溶媒に重合体を溶解し、400℃の空気流中に乾式紡糸する乾式紡糸、または硝酸等の溶媒に重合体を溶解し水中に湿式紡糸する湿式紡糸法により製造される。

【0088】本発明において、必要に応じて、芳香族ビニル単位とアクリル酸エステル単位からなる共重合樹脂、脂肪族炭化水素、高級脂肪酸、高級脂肪酸エステル、高級脂肪酸アミド、高級脂肪酸アルコール、または金属石鹸から選ばれる一種または二種以上の流動性向上剤(F)を配合することができる。

【0089】(F)の量は、スチレン系樹脂100重量部に対して、好ましくは0.1~20重量部、更に好ましくは、0.5~10重量部、最も好ましくは、1~5重量部である。

【0090】(F)としての共重合樹脂の芳香族ビニル単位は、例えば、スチレン、α-メチルスチレン、パラメチルスチレン、p-クロロスチレン、p-ブロモスチレン、2,4,5-トリブロモスチレン等であり、スチ

レンが最も好ましいが、スチレンを主体に上記他の芳香族ビニル単体を共重合してもよい。そして、アクリル酸エステル単位は、アクリル酸メチル、アクリル酸ブチル等の炭素数が1~8のアルキル基からなるアクリル酸エステルである。

【0091】ここで、共重合樹脂中のアクリル酸エステル単位の含量は、3~40重量%が好ましく、更には、5~20重量%が好適である。また、上記共重合樹脂の分子量の指標である溶液粘度（樹脂10重量%のMEK溶液、測定温度25℃）が、2~10cP（センチポアズ）であることが好ましい。溶液粘度が2cP未満では、衝撃強度が低下し、一方、10cPを越えると流動性の向上効果が低下する。

【0092】(F)としての脂肪族炭化水素系加工助剤は、流動パラフィン、天然パラフィン、マイクロワックス、ポリオレフィンワックス、合成パラフィン、及びこれらの部分酸化物、あるいはフッ化物、塩化物等である。

【0093】(F)として的高级脂肪酸は、(C)離型剤の項で述べたもの以外の飽和脂肪酸、及びリシノール酸、リシンペライジン酸、9-オキシ12オクタデセン酸等の不飽和脂肪酸等である。

【0094】(F)として的高级脂肪酸エステルは、フェニルステアリン酸メチル、フェニルステアリン酸ブチル等の脂肪酸の1価アルコールエステル、及びフタル酸ジフェニルステアリルのフタル酸ジエステル等の多塩基酸の1価アルコールエステルであり、さらに、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレート、ソルビタンセスキオレート、ソルビタントリオレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレート等のソルビタンエステル、ステアリン酸モノグリセライド、オレイン酸モノグリセライド、カプリン酸モノグリセライド、ペヘニン酸モノグリセライド等のグリセリン単体の脂肪酸エステル、ポリグリセリンステアリン酸エステル、ポリグリセリンオレイン酸エステル、ポリグリセリンラウリン酸エステル等のポリグリセリンの脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンモノラウレート、ポリオキシエチレンモノステアレート、ポリオキシエチレンモノオレート等のポリアルキレンエーテルユニットを有する脂肪酸エステル、及びネオペンチルポリオールジステアリン酸エステル等のネオペンチルポリオール脂肪酸エステル等である。

【0095】(F)として的高级脂肪酸アミドは、フェニルステアリン酸アミド、メチロールステアリン酸アミド、メチロールペヘン酸アミド等の飽和脂肪酸のモノアミド、ヤシ油脂肪酸ジエタノールアミド、ラウリン酸ジエタノールアミド、及びヤシ油脂肪酸ジエタノールアミ

ド、オレイン酸ジエタノールアミド等のN, N'-2置換モノアミド等であり、さらに、メチレンビス(12-ヒドロキシフェニル)ステアリン酸アミド、エチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビス(12-ヒドロキシフェニル)ステアリン酸アミド、ヘキサメチレンビス(12-ヒドロキシフェニル)ステアリン酸アミド等の飽和脂肪酸ビスアミド、及びm-キシリレンビス(12-ヒドロキシフェニル)ステアリン酸アミド等の芳香族系ビスアミドである。

【0096】(F)として的高级脂肪族アルコールは、ステアリルアルコールやセチルアルコール等の1価のアルコール、ソルビトールやマンニトール等の多価アルコール、及びポリオキシエチレンドデシルアミン、ポリオキシエチレンボクタデシルアミン等であり、さらに、ポリオキシエチレンアルキル化エーテル等のポリアルキレンエーテルユニットを有するアルキル化エーテル、及びポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレントリドデシルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリエピクロルヒドリンエーテル、ポリオキシエチレンビスフェノールAエーテル、ポリオキシエチレンエチレングリコール、ポリオキシプロピレンビスフェノールAエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコールエーテル等のポリアルキレンエーテルユニットを有する2価アルコールである。

【0097】(F)として的高级脂肪酸の、バリウムやカルシウムや亜鉛やアルミニウムやマグネシウム等の金属塩である。

【0098】本発明において、必要に応じて、熱可塑性エラストマー(G)を配合することができ、例えば、ポリスチレン系、ポリオレフィン系、ポリエステル系、ポリウレタン系、1, 2-ポリブタジエン系、ポリ塩化ビニル系等であり、特にポリスチレン系熱可塑性エラストマーが好ましい。

【0099】(G)の量は、ゴム変性スチレン系樹脂100重量部に対して、好ましくは0.5~20重量部、更に好ましくは、1~10重量部、最も好ましくは、2~5重量部である。

【0100】上記ポリスチレン系熱可塑性エラストマーは、芳香族ビニル単位と共役ジエン単位からなるブロック共重合体、または上記共役ジエン単位部分が部分的に水素添加されたブタブロック共重合体である。

【0101】上記ブロック共重合体を構成する芳香族ビニル単量体は、例えば、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、パラメチルスチレン、p-クロロスチレン、p-ブロモスチレン、2, 4, 5-トリブロモスチレン等であ

り、スチレンが最も好ましいが、スチレンを主体に上記他の芳香族ビニル単量体を共重合してもよい。

【0102】また、上記ブロック共重合体を構成する共役ジエン単量体は、1, 3-ブタジエン、イソプレン等を挙げることができる。

【0103】そして、ブロック共重合体のブロック構造は、芳香族ビニル単位からなる重合体ブロックをSで表示し、共役ジエン及び/またはその部分的に水素添加された単位からなる重合体ブロックをBで表示する場合、SB、S(BS) $n$ 、(但し、 $n$ は1~3の整数)、S(BSB) $n$ 、(但し、 $n$ は1~2の整数)のリニアブロック共重合体や、(SB) $n$ X(但し、 $n$ は3~6の整数。Xは四塩化ケイ素、四塩化スズ、ポリエポキシ化合物等のカップリング剤残基。)で表示される、B部分を結合中心とする星状(スター)ブロック共重合体であることが好ましい。なかでもSBの2型、SBSの3型、SBSBの4型のリニアブロック共重合体が好ましい。

【0104】本発明において、耐光性が要求される場合には、必要に応じて、紫外線吸収剤、ヒンダードアミン系光安定剤、酸化防止剤、ハロゲン捕捉剤、遮光剤、金属不活性剤、または消光剤から選ばれる一種または二種以上の耐光性改良剤(H)を配合することができる。

【0105】(H)の量は、スチレン系樹脂100重量部に対して、好ましくは0.05~20重量部、更に好ましくは、0.1~10重量部、最も好ましくは、1~5重量部である。

【0106】(D)ポリフェニレンエーテルを用いる場合の本発明の樹脂組成物の製造方法としては、スチレン系樹脂と(D)をまず熔融し、次いで、(B)及び

(C)を添加し、同一押出機で熔融混練する方法、またはスチレン系樹脂、(D)、または必要に応じて(B)を配合したマスターバッチを製造した後、上記マスターバッチと、残りのスチレン系樹脂または残りの(B)もしくは(C)を混練する方法がある。

【0107】本発明の難燃樹脂組成物の製造において用いられる二軸押出機については、特にポリフェニレンエーテルを含有する場合には、そのシリンダー内径Dに対するスクリュース長さLの割合L/Dが20~50であることが好ましく、上記二軸押出機先端部からの距離を異にするメインフィード開口部とサイドフィード開口部の2箇所以上の供給用開口部を有し、複数の上記供給用開口部の間及び上記先端部と上記先端部から近い距離の供給用開口部との間にニーディング部分を有し、上記ニーディング部分の長さが、それぞれ3D~10Dであることが好ましい。

【0108】本発明の難燃樹脂組成物の好ましい組成の一例としては次のものを挙げることができる。ゴム変性スチレン系樹脂10~90重量部とゴム非変性スチレン系樹脂90~10重量部からなる、スチレン系樹脂

(A) 100重量部に対して、TNPP単独またはTNPPを主体にBNPPを含有した芳香族リン酸エステル単量体(B) 5~15重量部、(C) 飽和高级脂肪酸金属塩0.1~1重量部、(D) ポリフェニレンエーテル3~10重量部。

【0109】上記組成の場合には、難燃性、特に滴下型難燃性、離型性、連続成形性、成形加工性(流動性)、耐衝撃性、及び耐熱性のバランス特性が優れている。

【0110】このようにして得られた組成物を例えば、射出成形機または押出成形機を用いて長期間連続成形することが可能であり、そして得られた成形品は難燃性(滴下型難燃性)、流動性、耐熱性及び耐衝撃性が優れている。

【0111】

【発明の実施の形態】

【0112】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれにより何ら制限を受けるものではない。

【0113】尚、実施例、比較例における測定は、以下の方法もしくは測定機を用いて行なった。

【0114】(1) ゴム変性スチレン系樹脂とポリフェニレンエーテルの還元粘度 $\eta_{sp}/C$

ゴム変性スチレン系樹脂1gにメチルエチルケトン18mlとメタノール2mlの混合溶媒を加え、25℃で2時間振とうし、5℃、18000rpmで30分間遠心分離する。上澄み液を取り出しメタノールで樹脂分を析出させた後、乾燥した。

【0115】このようにして得られた樹脂0.1gを、ゴム変性ポリスチレンの場合はトルエンに溶解し、ゴム変性アクリロニトリル-スチレン共重合樹脂の場合はメチルエチルケトンに溶解し、濃度0.5g/dlの溶液とし、この溶液10mlをキャノン-フェンスケ型粘度計に入れ、30℃でこの溶液落下時間 $T_1$ (秒)を測定した。一方、別に同じ粘度計で純トルエンまたは純メチルエチルケトンの落下時間 $T_0$ (秒)を測定し、以下の数式により算出した。

【0116】 $\eta_{sp}/C = (T_1/T_0 - 1) / C$

C: ポリマー濃度(g/dl)

一方、ポリフェニレンエーテルの還元粘度 $\eta_{sp}/C$ については、0.1gをクロロホルムに溶解し、濃度0.5g/dlの溶液とし、上記と同様に測定した。

【0117】(2) 難燃剤の分析

樹脂組成物5gを100mlのメチルエチルケトンに溶解し、超遠心分離機を用いて分離する。(20000rpm、1時間) 次いで、分離して得られた上澄み液に2倍量のメタノールを添加して樹脂成分を析出させ、溶液部分と樹脂部分を超遠心分離機を用いて分離した。溶液部分については、GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)(日本国東ソー(株)製、装置本体(R

I 屈折率検出器付き) HLC-8020; カラム 東ソー(株)製、G1000HXL2本; 移動相 テトラヒドロフラン; 流量 0.8ml/分; 圧力 60kgf/cm<sup>2</sup>; 温度 INLET 35℃, OVEN 40℃, RI 35℃; サンプルループ 100ml; 注入サンプル量 0.08g/20ml) で分析し、クロマトグラム上の各成分の面積比を各成分の重量分率と仮定し、面積比からリン酸エステル及び残留する芳香族ビニル単量体並びに芳香族ビニル単量体の2量体及び3量体の組成と量を求めた。一方、上記の樹脂部分については、フーリエ変換核磁気共鳴装置(プロトン-F<sup>1</sup>H-NMR)を用いて、芳香族プロトンまたは脂肪族プロトンの積分値の比を求め、ゴム変性スチレン系樹脂及びポリフェニレンエーテル等の熱可塑性樹脂の量を求めた。

【0118】(3) リン系難燃剤の揮発性評価(熱重量天秤試験: TGA法)

日本国島津製作所製の島津熱分析装置DT-40を用いて、窒素気流下、40℃/分で昇温し、300℃または400℃での重量減少量を揮発性の尺度とした。

【0119】一方では、上記装置を用いて、窒素気流下、250℃で5分間静置後の残存量を揮発性の尺度とした。

【0120】(4) Izod衝撃強度

ASTM-D256に準拠した方法で23℃で測定した。

【0121】(Vノッチ、1/8インチ試験片)

(5) Vicat軟化温度

ASTM-D1525に準拠した方法で測定し、耐熱性の尺度とした。

【0122】(6) メルトフローレート(MFR)

熔融流動性の指標でASTM-D1238に準拠した方法で測定した。荷重5kg、熔融温度200℃の条件で10分間あたりの押出量(g/10分)から求めた。

【0123】(7) 難燃性

UL-94に準拠したVB(Vertical Burning)法により評価した。(1/8インチ試験片)

(8) 離型性

エジェクターピンにロードセルを装着した金型(図1参照)を、射出成形機に取り付け、型締め後射出成形し、型開きの際にエジェクターピンにより円筒状の成形品が離型する時のロードセルからの信号をアンプで増幅しメモリーレコーダーに記録する。離型性は最大離型力(kg)で評価し数値が小さい方が離型性が優れている。

【0124】成形条件: シリンダー温度 200℃、金型温度 40℃ 背圧 10kg 10kg 保圧なし 実施例、比較例で用いる各成分は以下のものを用いた。

【0125】(イ) スチレン系樹脂

① ゴム変性スチレン系樹脂(HIPS)

ポリブタジエン{(シス1, 4結合/トランス1, 4結合/ビニル1, 2結合重量比=95/2/3)(日本ゼ

オン(株)製、商品名Nipol 122 OSL))  
を、以下の混合液に溶解し、均一な溶液とした。

【0126】

ポリブタジエン	10.5重量%
スチレン	74.2重量%
エチルベンゼン	15.0重量%
$\alpha$ -メチルスチレン2量体	0.27重量%
ト-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート	0.03重量%

次いで、上記混合液を攪拌機付の直列4段式反応機に連続的に送液して、第1段は攪拌数190rpm、126°C、第2段は50rpm、133°C、第3段は20rpm、140°C、第4段は20rpm、155°Cで重合を行った。引き続きこの固形分73%の重合液を脱揮装置に導き、未反応単量体及び溶媒を除去し、ゴム変性芳香族ビニル樹脂を得た。(HIPS-1と称する)得られたゴム変性芳香族ビニル樹脂を分析した結果、ゴム含量は12.1重量%、ゴムの重量平均粒子径は1.5 $\mu$ m、還元粘度 $\eta_{sp}/c$ は0.53dl/gであった。

【0127】また、重合開始剤量、重合温度、連鎖移動剤量の調整により、還元粘度 $\eta_{sp}/c$ の異なったゴム変性スチレン系樹脂を製造した。その結果を表2に記載した。

【0128】実施例、比較例において、以下のHIPSを用いた。(表1、2)

HIPS-1:ポリブタジエンゴム、ゴム含量は12.1重量%、ゴムの重量平均粒子径は1.5 $\mu$ m、還元粘度 $\eta_{sp}/c$ は0.53dl/g。

【0129】HIPS-2:ポリブタジエンゴム、ゴム含量は12.1重量%、ゴムの重量平均粒子径は1.5 $\mu$ m、還元粘度 $\eta_{sp}/c$ は0.79dl/g。

【0130】HIPS-3:ポリブタジエンゴム、ゴム含量は12.1重量%、ゴムの重量平均粒子径は1.5 $\mu$ m、還元粘度 $\eta_{sp}/c$ は0.60dl/g。

【0131】HIPS-4:ポリブタジエンゴム、ゴム含量は12.1重量%、ゴムの重量平均粒子径は1.5 $\mu$ m、還元粘度 $\eta_{sp}/c$ は0.58dl/g。

【0132】HIPS-5:ポリブタジエンゴム、ゴム含量は12.1重量%、ゴムの重量平均粒子径は1.5 $\mu$ m、還元粘度 $\eta_{sp}/c$ は0.40dl/g。

【0133】HIPS-6:ゴム含量は12.1重量%、ゴムの重量平均粒子径は1.5 $\mu$ m、還元粘度 $\eta_{sp}/c$ は0.35dl/g。

【0134】②ゴム非変性スチレン系樹脂(GPPS)重量平均分子量20万のポリスチレン(旭化成工業(株)製)を用いた(GPPSと称する)。

【0135】(ロ)ポリフェニレンエーテル(PPE)の製造

酸素吹き込み口を反応機底部に有し、内部に冷却用コイル、攪拌羽根を有するステンレス製反応機の内部を窒素で充分置換したのち、臭化第2銅54.8g、ジ-*n*-

ブチルアミン1110g、及びトルエン20リットル、*n*-ブタノール16リットル、メタノール4リットルの混合溶媒に2,6-キシレノール8.75kgを溶解して反応機に仕込んだ。攪拌しながら反応機内部に酸素を吹き込み続け、内温を30°Cに制御しながら90分間重合を行った。重合終了後、析出したポリマーを分別した。これにメタノール/塩酸混合液を添加し、ポリマー中の残存触媒を分解し、さらにメタノールを用いて充分洗浄した後乾燥し、粉末状のポリフェニレンエーテルを得た(PPE-1と称する)。還元粘度 $\eta_{sp}/c$ は0.41dl/gであった。

【0136】また、ポリフェニレンエーテルの製造の際の触媒量の調整または重合時間の制御により、還元粘度 $\eta_{sp}/c$ の異なったポリフェニレンエーテルを製造した。その結果を表3に示す。

【0137】(ハ)リン系難燃剤

①トリフェニルホスフェート(TPP)

市販の芳香族リン酸エステル単量体〔大八化学工業(株)製、商品名TPP(TPPと称する)〕を用いた。また、リン含有量は9.5重量%である。

【0138】②アルキル基置換芳香族リン酸エステル単量体(FR-1)の製造

ノニルフェノール287.3重量部(モル比2.0)、塩化アルミニウム0.87重量部(モル比0.01)をフラスコに取り90°Cでオキシ塩化リン100重量部(モル比1.0)を1時間かけて滴下した。生成した中間体にフェノール61.4重量部(モル比1.0)を加え、更に反応させた。反応を完結させるために、徐々に昇温し最終的には180°Cまで温度を上げてエステル化を完了させた。次いで反応生成物を冷却し、水洗して触媒及び塩素分を除去してリン酸エステル混合物(以下FR-1と称する)を得た。この混合物をGPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー 東ソー(株)製、HLC-8020 移動相テトラヒドロフランにより分析したところ、ビス(ノニルフェニル)フェニルフォスフェート(以下BNPPと称する)と、トリスノニルフェニルフォスフェート(以下TNPPと称する)と、ノニルフェニルジフェニルフォスフェート(以下NPDPと称する)と、ノニルフェノールからなり、重量比がそれぞれ77.8/11.3/8.4/2.5であった。

【0139】また、置換基の炭素数の合計の平均は17.9であり、(18 $\times$ 0.778+27 $\times$ 0.113

+9×0.084=17.9)リン含有量は5.5重量%である。

【0140】一方、上記芳香族リン酸エステル単量体混合物(FR-1)を蒸留、さらに液体クロマトグラフィーによる分取分別により、BNPP、またはTNPPを得た。

【0141】③各種アルキル基置換芳香族リン酸エステル単量体の製造

FR-1の製造において、市販のアルキルフェノールまたは「ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL TECHNOLOGY」Third Edition VOLUME 2『ALKYLPHENOLS』p.72~96 (A WILEY-INTERSCIENCE PUBLICATION John Wiley & Sons New York 1978)記載の方法により得られた各種アルキルフェノールを用いて、オキシ塩化リンとのモル比を制御することにより各種アルキルフェノールを合成した。精製方法については、上記水洗、蒸留または液体クロマトグラフィーによる分取分別により行った。表4に各種アルキル基置換芳香族リン酸エステル単量体を示す。

【0142】(二)離型剤

市販のステアリン酸亜鉛(ZnSTと称する)を用いた。

【0143】実施例1~2 比較例1~3

重合温度と連鎖移動剤量を変更することにより、残留スチレンモノマー、オリゴマー(スチレンの2量体及び3量体)を多量含有するポリスチレンを製造し、HIPS-1を精製して得られたHIPSに配合することによ

り、残留スチレンモノマー、オリゴマー量の異なったゴム変性ポリスチレンを製造した。次いで、このゴム変性スチレン系樹脂とGPPSとを70/30の比率で混合したスチレン系樹脂100重量部に対して、トリス(ノニルフェニル)フォスフェート(TNPP)、ZnSTを表1記載量配合し、サイドフィード可能な二軸押出機(シリンダー内径D=40mmΦ、L/D=46、メインフィード・第一供給用開口部間のニーディング部分の長さ:8.9D、先端部分・第一供給用開口部間のニーディング部分の長さ:12.5D)を用い、熔融押出しを行なった。即ち、押出機前段(メインフィード開口部から第一番目の供給用開口部〔サイドフィーダー〕まで)でHIPS-1/GPPS/ZnSTをメインフィーダーからフィードし、バレル温度230℃で熔融した後、TNPPはサイドフィーダーからフィードし、バレル温度230℃で熔融した。

【0144】このようにして得られたペレットを射出成形機(東芝機械(株)製 型式IS80A)で、離型性測定法の項で述べた方法で離型性を測定した。一方、上記成形機でシリンダー温度230℃、金型温度60℃の条件で試験片を作製し、難燃性評価を行なった。その結果を表1に記載した。

【0145】表1によると、ZnSTは離型性向上効果に優れているが、難燃性を低下させることが分かる。しかし、ZnSTが存在しても樹脂組成物中の残留スチレンモノマー、オリゴマーを1重量%以下にすることにより、大幅に難燃性が向上することが分かる。

【0146】

【表1】

表 1

項 目		実施例1	実施例2	比較例1	比較例2	比較例3
樹脂組成物	(A) HIPS-1	70				70
	GPPS	30				30
	(B) TNPP	10				10
	(C) ZnST	0.5				0
	残留スチレンモノマー、オリゴマー含有量 重量%	0.1	1.0	1.2	2.0	0.1
難燃性	平均消炎時間(秒)	12	16	29	41	8
	火種の滴下	有	有	有	有	有
	UL94判定	V-2	V-2	HB*	HB*	V-2
	離型性:最大離型力(kg)	178	178	179	181	251

\*HB:UL-94に準拠した難燃性評価法において、V-0、V-1、V-2のいずれのランクにも属さないランクを示す。

V-2:UL-94に準拠した難燃性評価法において、着火後溶融滴下して消火することを示す。

【0147】実施例3~18

表2~3記載の還元粘度 $\eta_{sp}/C$ の異なるHIPS、PPEを用い、残留スチレン単量体、スチレンの2量体、3量体の合計の含有量が0.5重量%になるように

表2、3記載の組成比で混合し、実施例1と同様の実験を行い評価した。但し、PPEを用いる場合はメインフィーダーからHIPS/PPEをフィードし300℃で熔融し、サイドフィーダーから残りの成分をフィードし

同様に230℃で溶融した。その結果を表2～3に記載した。

【0148】

【表2】

表 2

項 目		実施 例3	実施 例4	実施 例5#	実施 例6#	実施 例7#	実施 例8
樹 脂 組 成 物	$\eta_{SP}/C$						
	(A) HIPS-2	100					
	-3		100				
	-4			100			
	-1				100		
成 形 体 評 価	-5					100	
	-6						100
	(B) TNPP	9	9	9	9	9	9
	(C) ZnST	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	残留スチレンモノマー、オリガマー 含有量 重量%	0.5					
成 形 体 評 価	難燃性	22	20	18	16	9	8
	平均消炎時間 (秒)	有	有	有	有	有	有
	火種の滴下	V-2	V-2	V-2	V-2	V-2	V-2
	UL94判定	9	10	11	12	13	16
	MFR (g/分)	13	11	10	9	8	5
	アイソット衝撃強さ kgcm/cm	96	96	96	96	95	95
	ピカット軟化温度 ℃	183	185	180	182	183	186

V-2: UL-94に準拠した難燃性評価法において、

着火後溶融滴下して消火することを示す。

# : より好ましい実施例を示す。

【0149】

【表3】

表 3

項 目		実施 例9	実施 例10	実施 例11#	実施 例12#	実施 例13	実施 例14	実施 例15	実施 例16	実施 例17	実施 例18
樹 脂 組 成 物	(A) HIPS-1	65									
	GPPS	35									
	(B) TNPP	9									
	(C) ZnST	0.5									
	(D) ポリフェニレンエーテル 醗酵 還元粘度 $\eta_{SP}/C$	0	1	7	9	13	15	7	7	7	7
成 形 体 評 価	0.41	0.41	0.41	0.41	0.41	0.41	0.25	0.30	0.60	0.65	
	残留スチレンモノマー、オリガマー 含有量 重量%	0.5									
	難燃性	14	14	15	17	18	20	14	16	21	25
	平均消炎時間 (秒)	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有
	火種の滴下	V-2	V-2	V-2	V-2	V-2	V-2	V-2	V-2	V-2	V-2
成 形 体 評 価	UL94判定	14.6	13.0	7.1	6.0	5.0	4.2	13.1	10.1	5.8	4.0
	MFR g/10分	7.0	7.0	7.1	7.1	6.9	7.1	4.1	6.1	8.9	9.1
	アイソット衝撃強さ kgcm/cm	94	97	100	103	107	109	99	100	100	101
	ピカット軟化温度 ℃	165	168	170	171	169	168	170	173	171	163
	最大離型力										

V-2: UL-94に準拠した難燃性評価法において、着火後溶融滴下して消火することを示す。

# : より好ましい実施例を示す。

【0150】表2～3によると、成形体中の残留スチレン単量体、スチレンの2量体、3量体の合計の含有量が1.0重量%以下で、HIPSの $\eta_{sp}/C$ が0.4～0.6の範囲にある場合は、流動性、衝撃強度、及び難燃性のバランス特性が優れており、そして、PPEが存在すると、耐熱性と流動性、衝撃強度のバランス特性が向上するが、特にゴム変性スチレン系樹脂に対して、その還元粘度 $\eta_{sp}/C$ が0.3～0.6である場合には

流動性、耐熱性、衝撃強度及び難燃性のバランス特性がさらに向上することが分かる。

【0151】参考例

表4記載の各種芳香族リン酸エステル単量体を熱重量天秤試験法により、窒素気流下、250℃で5分間静置し、残存量を求めた。その結果を表4に記載した。

【0152】

【表4】



表 4

アルキル基置換芳香族リン酸エステル単量体		耐揮発性
置換基の炭素数の合計	名 称	250℃で5分保持の残量(%)
0	TPP:トリフェニルフォスフェート	14
3	TCP:トリクレジルフォスフェート	52
6	TXP:トリキシレニルフォスフェート	65
9	NPDP:ノニルフェニルジフェニルフォスフェート	75
12	DPDP:ドデシルフェニルジフェニルフォスフェート	95
15	PDDP:ペンタデシルフェニルジフェニルフォスフェート	96
18	BNPP:ビス(ノニルフェニル)フェニルフォスフェート	96
20	ODDP:オクタドデシルフェニルジフェニルフォスフェート	96
25	BONP:ビス(オクチルフェニル)ノニルフェニルフォスフェート	97
27	TNPP:トリス(ノニルフェニル)フォスフェート	97
30	BNDP:ビス(ノニルフェニル)ドデシルフェニルフォスフェート	97

【0153】表4によると、化合物全体として、置換基R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>の炭素数の合計が平均12以上では卓越した耐揮発性を示すことが分かる。

【0154】実施例19～29

実施例1において、最終樹脂組成物がHIPS-1/GPPS/PPE-1/表5記載の芳香族リン酸エステル/ZnST=70/30/3/7/0.5(重量比)と

なる組成物に変更すること以外、実施例10と同様に製造し、評価を行った。また、上記芳香族リン酸エステルを、熱重量天秤試験法により、窒素気流下、40℃/分で昇温し、温度と重量減少量の関係を求めた。表5にその結果を記載した。

【0155】

【表5】

表 5

	アルキル基置換芳香族リン酸エステル単量体				難 燃 性		
	置換基の炭素数の合計	名 称	重量減少量(TGA法)		平均消炭時間(秒)	火種の滴下の有無	UL94判定
			300℃	400℃			
実施例19	0	TPP	32	100	13	有	V-2
" 20	3	TCP	29	100	12	有	V-2
" 21	6	TXP	23	100	12	有	V-2
" 22	9	NPDP	18	95	12	有	V-2
" 23	12	DPDP	13	83	12	有	V-2
" 24	15	PDDP	8	78	12	有	V-2
" 25	18	BNPP	3	65	13	有	V-2
" 26	20	ODDP	3	60	13	有	V-2
" 27	25	BONP	3	52	14	有	V-2
" 28	27	TNPP	2	23	15	有	V-2
" 29	30	BNDP	1	15	16	有	V-2

V-2:UL-94に準拠した難燃性評価法において、着火後溶融滴下して消火することを示す。

【0156】

【発明の効果】本発明は、離型性の優れた滴下型難燃スチレン系樹脂組成物に関する。

【0157】本発明の方法により得られた組成物は、VTR、分電盤、テレビ、オーディオプレーヤー、コンデンサ、家庭用コンセント、ラジカセ、ビデオカセット、ビデオディスクプレーヤー、エアコンディショナー、加湿機、電気温風機械等の家電ハウジング、シャーシまたは部品、CD-ROMのメインフレーム(メカシャーシ)、プリンター、ファックス、PPC、CRT、ワープロ複写機、電子式金銭登録機、オフィスコンピューターシステム、フロッピーディスクドライブ、キーボード、タイプ、ECR、電卓、トナーカートリッジ、電話等のOA機器ハウジング、シャーシまたは部品、コネクタ、コイルボビン、スイッチ、リレー、リレーソケット、LED、バリコン、ACアダプター、FBT高圧

ボビン、FBTケース、IFTコイルボビン、ジャック、ポリウムシャフト、モーター部品等の電子・電気材料、そして、インストルメントパネル、ラジエーターグリル、クラスター、スピーカーグリル、ルーバー、コンソールボックス、デフロスターガーニッシュ、オーナメント、ヒューズボックス、リレーケース、コネクタシフトテープ等の自動車材料等に好適であり、これら産業界に果たす役割は大きい。

【図面の簡単な説明】

【図1】離型性評価方法を示した図である。即ち、エジェクターピンにロードセルを装着した金型を、射出成形機に取り付け、型締め後射出成形し、型開きの際にエジェクターピンにより円筒状の成形品が離型する時のロードセルからの信号をアンプで増幅しメモリーレコーダーに記録する評価方法を示している。

【図1】

